

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-211562

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/00
C04B 35/00
B28B 1/30
C04B 41/88

(21)Application number : 05-007577

(22)Date of filing : 20.01.1993

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(72)Inventor : ITO EIJI
MIYAZAKI MAKOTO
IMAGAWA SHUNJIRO

(54) PRODUCTION OF CERAMIC GREEN SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing a ceramic green sheet by which the surface state of the ceramic green sheet can be made uniform while reducing the thickness and the deterioration of the characteristics of the product can be prevented. CONSTITUTION: Powdery ceramic stock is mixed with a binder soln. and the resulting ceramic slurry is formed into a sheet by means of a reverse roll coater to produce the objective ceramic green sheet. The binder soln. contains a water-soluble acrylic binder obtd. by copolymerizing a monomer having a carboxyl group in its molecule with acrylate and methacrylate monomers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-211562

(43) 公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 4 B 35/00	G	8924-4 G		
	1 0 8	8924-4 G		
B 2 8 B 1/30	1 0 1	9152-4 G		
C O 4 B 41/88	C			

審査請求 未請求 請求項の数 1

O L

(全4頁)

(21) 出願番号 特願平5-7577

(22) 出願日 平成5年(1993)1月20日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 伊藤 英治

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 宮崎 信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 今川 俊次郎

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 和秀

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーンシートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 セラミックグリーンシートの厚みを薄くしながらも表面状態の均質化を図ることができ、しかも、製品における特性劣化を防ぐことができるセラミックグリーンシートの製造方法を提供する。

【構成】 セラミック原料粉末とバインダ溶液とを混合して得られたセラミックスラリーからなるセラミックグリーンシートの製造方法であって、バインダ溶液が、分子内にカルボキシル基を有する単量体と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単量体とを共重合させた水溶性アクリルバインダを含むものであり、また、リバースロールコータを使用してセラミックスラリーのシート成形を行うことを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック原料粉末とバインダ溶液とを混合して得られたセラミックスラリからなるセラミックグリーンシートの製造方法であって、バインダ溶液が、分子内にカルボキシル基を有する単量体と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単量体とを共重合させた水溶性アクリルバインダを含むものであり、また、リバースロールコータを使用してセラミックスラリのシート成形を行うことを特徴とするセラミックグリーンシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセラミックグリーンシートの製造方法に係り、詳しくは、セラミック原料粉末をスラリ化するためのバインダ溶液と、得られたセラミックスラリのシート成形を行う際の手法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、セラミックグリーンシートを用いて製造される製品としては積層セラミックコンデンサやセラミック多層基板などが知られており、積層セラミックコンデンサの製造過程においては、予め作製されたセラミックグリーンシートの表面上に内部電極となる導電ペーストを塗布した後、複数枚のセラミックグリーンシートを互いに積み重ねたうえで導電ペーストとともに同時焼成することが行われている。そして、このセラミックグリーンシートの作製にあたっては、所要組成として調整済みのセラミック原料粉末と、これをスラリ化するためのバインダ溶液とを互いに混合することによってセラミックスラリを得た後、ドクターブレード法を採用してセラミックスラリのシート成形を行うのが一般的な手法となっている。なお、ここで、シート厚みの薄いセラミックグリーンシートを得ようとする場合には、水系エマルジョンバインダを主成分とするバインダ溶液によってスラリ化されたセラミックスラリを用いるのが普通となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、最近では積層セラミックコンデンサに対する軽量小型化や高密度化が強く求められるようになってきたので、焼成済みとなったセラミックシートの一層当たり厚みをより薄くすることによって更なる多層化を促進することが図られている。しかしながら、セラミックシートの厚みを薄くするためには、まずもってセラミックグリーンシートの厚みを薄くしておく必要があるにも拘わらず、そのシート成形に際してドクターブレード法、すなわち、平坦なキャリアフィルム上に直接載せられたセラミックスラリを板状のブレードで平面的に押し広げることによってシート化するドクターブレード法を採用したのでは、水系エマルジョンバインダを含むセラミックスラリを用いたとし

ても、シート厚みを20 μ m程度以下にまで薄くすることはできないのが実情であった。

【0004】 そこで、最近では、リバースロールコータ（図示していない）といわれる転写式シート成形機を使用したうえでのシート成形が行われるようになり、このリバースロールコータを使用した際には、シート厚みが10 μ m程度のセラミックグリーンシートまで作製することが可能となってきた。なお、リバースロールコータというのは、上側もしくは下側位置に載置されたスラリダム内に収納されたセラミックスラリをロールの平滑な表面上に転写した後、更に、このロールの表面上から金属製平板またはキャリアフィルム上にセラミックスラリを転写することによってシート成形を行う装置である。

【0005】 ところが、リバースロールコータによるシート成形を行った場合であっても、水系エマルジョンバインダを用いると、表面状態の均質なセラミックグリーンシートを作製するのは困難であった。また、このようなセラミックグリーンシートを積層したうえで焼成することによって得られた製品においては、これを構成する焼成済みの各セラミックシート内にマイクロポア（微小な気泡）が発生することになる結果、ショート不良などのような特性劣化が生じることになっていた。本発明は、これらの不都合に鑑みて創案されたものであって、セラミックグリーンシートの厚みを薄くしながらも表面状態の均質化を図ることができ、しかも、製品における特性劣化を防ぐことができるセラミックグリーンシートの製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、セラミック原料粉末とバインダ溶液とを混合して得られたセラミックスラリからなるセラミックグリーンシートの製造方法であって、バインダ溶液が、分子内にカルボキシル基を有する単量体（モノマー）と、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのモノマーとを共重合させた水溶性アクリルバインダを含むものであり、また、リバースロールコータを使用することによってセラミックスラリのシート成形を行うことを特徴とするものである。

【0007】 なお、バインダ溶液のうち、カルボキシル基を有するモノマーは、その量の増加により水に対する溶解度が高くなる一方でセラミックグリーンシートの強度を低下させるものであるから、その成分割合としてはバインダ溶液中の20～60重量%程度が好ましい範囲となる。また、アクリル酸エステルは、その量が増加することによってセラミックグリーンシートを柔らかくするが、その一方で分解温度の上昇を招くことになるため、バインダ溶液中における成分割合が10～30重量%程度であることが好ましい。さらにまた、メタクリル酸エステルは、その量の増加によって分解温度を低下させるが、セラミックグリーンシートを固くするから、バインダ溶液中の成分割合としては20～50重量%程度

であることが適している。

【0008】

【実施例】以下、本発明に係るセラミックグリーンシートの製造方法について説明する。なお、このセラミックグリーンシートはセラミック原料粉末とバインダ溶液とを混合することによって得られたセラミックスラリーをシート成形することによって作製されるものであり、内部電極となる導電ペーストが表面上に塗布されたセラミックグリーンシートの複数枚を互いに積み重ねたうえで導電ペーストとともに同時焼成することによって積層セラミックコンデンサなどが構成されることになる。

【0009】まず、本実施例におけるセラミック原料粉末は、出発原料である炭酸バリウム (BaCO_3) と酸化チタン (TiO_2) とを1:1の組成比で秤量し、ボールミルを用いて湿式混合したうえで脱水乾燥した後、1100℃の温度下で2時間にわたって仮焼したうえで粉砕することによって作製される。そして、このセラミック原料粉末をスラリー化するために用いられるバインダ溶液は、重量平均分子量が10000程度となった水溶性アクリルバインダを含んでおり、この水溶性アクリルバインダは、分子内にカルボキシル基を有するモノマーと、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのモノマーとを50:20:30 (重量比) の割合で共重合させた塩となっている。

【0010】次いで、上記セラミック原料粉末の100重量部と、上記バインダ溶液 (固形分濃度20%) の26重量部と、可塑剤であるエチレングリコール (分子量950~1050) の2重量部と、水60重量部とを、ジルコニアからなる直径5mm程度の玉石とともにボールミル内に投入したうえで15時間にわたって湿式混合すると、セラミックスラリーが得られる。そして、得られたセラミックスラリーをサンドミルによって粉砕した後、リバースロールコータを用いてシート成形することによってセラミックグリーンシートを作製する。

【0011】ところで、本発明の発明者らは、以上説明した手順に従って作製されたセラミックグリーンシートの特性を確認すべく、シート厚みの測定、シート表面観察、シート透過観察及びセラミックグリーンシートを用いて製造された積層セラミックコンデンサのショート

(短絡) 試験を行ったので、以下、これらの試験について説明する。なお、ここで、シート透過観察試験というのは、下側からの光が照射される顕微鏡のスライドガラス上に載置された試料としてのセラミックグリーンシートを目視によって観察することにより、セラミック分散状態の良否を判定するものである。また、ショート試験とは、積層セラミックコンデンサに対して所定の直流電圧を印加した際におけるショート不良をチェックするものであり、焼成後のセラミックシート内にマイクロポアが数多く発生していればショート不良が生じるのであ

る。

【0012】そして、このショート試験に際しては、試料となる積層セラミックコンデンサを前以て作製しておく必要がある。そこで、まず、上記手順に従って作製されたセラミックグリーンシートそれぞれの表面上に内部電極となるべき導電ペーストをスクリーン印刷によって塗布し、これらセラミックグリーンシートの70枚を互いに積み重ねて圧着した後、平面形状が32mm×16mmの角形となるように切断することによって未焼成状態のコンデンサ素体を作製する。なお、内部電極用の導電ペーストとしては、Ag-Pd粉末、エチレンセルローズ及びグリコール系溶剤からなるものを使用している。その後、コンデンサ素体のそれぞれを酸素雰囲気下で焼成することによって焼成済みとなったコンデンサ焼成体を得たうえで、Ag粉末、エチレンセルローズ、ガラスフリット及び高級アルコールからなる外部電極用の導電ペーストを各コンデンサ焼成体の端面に塗布し、900℃の温度下で焼き付けることによって外部電極を形成すると、本実施例に係るセラミックグリーンシートを用いてなる積層セラミックコンデンサが完成する。なお、以下の説明においては、上記手順に従って作製されたセラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサのそれぞれを本実施例品という。

【0013】また、ここで、水系エマルジョンバインダを主成分とするバインダ溶液を用意し、このバインダ溶液を用いてスラリー化されたセラミックスラリーをリバースロールコータでシート成形することによってセラミックグリーンシートを作製した後、これらのセラミックグリーンシートを用いることによって積層セラミックコンデンサを作製する。なお、以下の説明においては、このような手順に従って作製されたセラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサのそれぞれを比較例品Aという。更にまた、本実施例通りの水溶性アクリルバインダを含むバインダ溶液を用意してセラミックスラリーを作製し、ドクターブレード法によるシート成形を行ってセラミックグリーンシートを作製した後、これらのセラミックグリーンシートを用いて積層セラミックコンデンサを作製する。そして、このようにして作製されたセラミックグリーンシート及び積層セラミックコンデンサのそれぞれを比較例品Bということにする。

【0014】つぎに、以上のような手順に従って作製された本実施例品及び比較例品A、Bのそれぞれに対する各種の試験を行ってみたところ、表1で示すような結果が得られた。なお、ショート試験時における積層セラミックコンデンサへの印加直流電圧については100Vとしている。

【0015】

【表1】

	本実施例品	比較例品A	比較例品B
シート厚み (μm)	10	10	20
シート表面観察	良好	不良	良好
シート透過観察	良好	やや不良	良好
ショート不良発生数 (個)	0/1000	1000/1000	0/1000

【0016】この表1によれば、比較例品A、すなわち、水系エマルジョンバインダを用いて作製された比較例品Aでは10 μm のシート厚みを確保することが可能であるにも拘わらず、縦縞が多くてセラミック分散状態が悪化することになり、その表面状態が不均質となることが分かる。また、この比較例品Aの積層セラミックコンデンサでは、焼成済みとなったセラミックシートにマイクロポアが発生し、ショート不良が生じることにもなる。更にまた、ドクターブレード法によって作製された比較例品Bではシート厚みが20 μm となり、厚みの薄いセラミックグリーンシートを作製することが明らかとなっている。そして、これらの比較例品A、Bに対し、実施例品においてはシート厚みを10 μm と薄くすることができるばかりか、セラミック分散状態が良好となって均質な表面状態が得られるほか、ショート不良が生じ

ることもないという利点を有していることが分かる。

【0017】なお、本実施例においては、セラミックグリーンシートを用いて製造される製品が積層セラミックコンデンサであるとしているが、これに限定されるものではなく、セラミック多層基板などのような他の製品についても適用可能であることは勿論である。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るセラミックグリーンシートの製造方法によれば、シート厚みを10 μm 程度まで薄くすることが可能になるとともに、作製されたセラミックグリーンシートの表面状態を均質化することができ、しかも、焼成後のセラミックシート内にマイクロポアが発生しなくなる結果、製品特性の劣化を防止して向上を図ることができるという効果が得られる。